

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/080299 A1

(51) 国際特許分類: H01M 8/24, 8/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02938

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 26 日 (26.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-96953 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 覚
(FUJII, Satoru) [JP/JP]; 〒569-1036 大阪府 高槻
市 塚脇 1-14-12 Osaka (JP). 羽藤 一仁 (HA-
TOH, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府 大阪市
城東区新喜多 1-2-7-2610 Osaka (JP). 保坂
正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府
大阪市 北区天満 1-19-15-901 Osaka (JP). 湯浅
浩次 (YUASA, Kohji) [JP/JP]; 〒253-0024 神奈

川県 茅ヶ崎市 平和町 1-13 Kanagawa (JP). 野口
康孝 (NOGUCHI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒630-0224 奈
良県 生駒市 萩の台 2-3-16 Nara (JP). 渋谷 聡
(SHIBUTANI, Satoshi) [JP/JP]; 〒573-0052 大阪府 枚
方市 枚方元町 6-20-407 Osaka (JP). 田中 あ
おい (TANAKA, Aoi) [JP/JP]; 〒543-0051 大阪府 大
阪市 天王寺区四天王寺 1-13-4 Osaka (JP). 北
條 伸彦 (HOJO, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒572-0004 大阪
府 寝屋川市 成田町 9-25 Osaka (JP). 岡田 行広
(OKADA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府 交野市
妙見坂 5-8-401 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

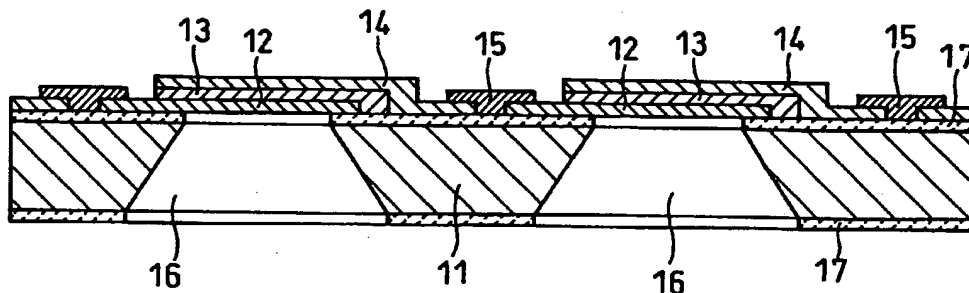
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HIGH-POLYMER ELECTROLYTE TYPE THIN FILM FUEL CELL AND ITS DRIVING METHOD

(54) 発明の名称: 高分子電解質型薄膜燃料電池およびその運転方法



(57) Abstract: The miniaturization of a conventional fuel cell enough to mount on a mobile device is difficult only by just an analogous scale-down. A semiconductor process of this invention provides a small-sized fuel cell comprising a high-polymer electrolyte thin film. A high-polymer electrolyte type thin film fuel cell of this invention comprises a substrate having openings, an electrolyte film-electrode coupling consisting of a first catalyst electrode layer, a hydrogen ion conductive high-polymer electrolyte film, and a second catalyst electrode layer, which are successively formed over the substrate so as to coat each opening, and a fuel/oxidizer supply means for supplying a fuel and an oxidizer gas through the openings to the first catalyst electrode layer and the oxidizer gas or the fuel to the second catalyst electrode layer.

[続葉有]

WO 02/080299 A1



(57) 要約:

従来の燃料電池は、単に相似的に縮小するだけでは、モバイル機器に搭載できる小型化を実現することは困難である。本発明は、半導体プロセスにより、高分子電解質薄膜を用いた小型燃料電池を提供する。本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、複数の開口部を有する基板、前記各開口部を覆うように基板上に順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体、並びに、燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第1触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第2触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を具備する。

明 細 書

高分子電解質型薄膜燃料電池およびその運転方法

技術分野

本発明は、携帯電話、コンピュータ等の携帯電子情報機器端末、小型電子医療機器あるいは微小電気機械要素等に使用することを目的とした高分子電解質型燃料電池に関する。

背景技術

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることにより、電力と熱とを同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に形成された一对の電極、すなわちアノードとカソードから構成される。前記の電極は、通常、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層、およびこの触媒層の外面に形成される、通気性と電子伝導性を併せ持つ拡散層からなる。

電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、2種類のガスが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。これらのシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電解質膜－電極接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に、場合によっては並列に、接続するための導電性の

セパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

これらの溝に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するためには、燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ板の溝につなぐ配管治具が必要となる。この治具をマニホルドと呼び、上記のような燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホルドと呼ぶ。このマニホルドには、構造をより簡単にした内部マニホルドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホルドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔に連絡し、この孔から直接燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給する。

燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に、冷却水を流す冷却部が設けられる。冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する形式と、セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする形式とがあり、後者が多く利用される。これらのMEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねて10～200セル積層し、その積層体を集電板と絶縁板を介して端板で挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。

上記のような従来の燃料電池の構成では、MEAをセパレータ板で挟んだ単セルを厚み方向に積層した構造であり、これを単に相似的に縮小するだけでは、モバイル機器に搭載できる容積を実現することは容易ではない。また、直列接続するために厚み方向に積層するだけでは、燃料

や酸化剤ガスを各単セルへ供給することは困難である。さらに、電極触媒層や高分子電解質膜の厚みや面積が小さくなるほど製造上の取り扱いが困難になる。

また、燃料電池の出力は、温度などの周囲の環境に依存するところが大きい。そのため従来の燃料電池をそのままモバイル機器へ搭載するのは難しい。例えば、燃料電池始動時はセル温度が通常運転時より低いから、燃料電池の出力は低く、セル温度が通常運転温度に上がるまで機器を駆動することができないことがある。このため、モバイル機器への搭載が難しい。

本発明は、モバイル機器に適した、高分子電解質膜を用いた小型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明は、また、半導体プロセスを用いた燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、複数の開口部を有する基板、並びに、前記開口部を覆うように基板上に順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を具備する。前記電解質膜－電極接合体は、直列または並列に接続される。この燃料電池は、さらに、燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第1触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第2触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を有する。酸化剤ガスが空気であるときは、カソード側の触媒電極層を空気中に露出させればよい。

本発明は、さらに、複数の開口部を有し、前記各開口部を覆うように順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、お

よび第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を有し、前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている第2の基板を具備し、この第2の基板が上記基板にそれらの裏面を向き合わせて接合され、両基板の開口部に連なるガス流路が形成された高分子電解質型燃料電池を提供する。

前記第1触媒電極層および第2触媒電極層は、好ましくは多孔性である。

水素ガスが供給される触媒電極膜面上には、水素選択透過膜が積層されていることが好ましい。

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と保水剤膜の積層体からなることが好ましい。

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜とクロスオーバー防止膜の積層体からなることが好ましい。

前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と水素選択透過膜の積層体からなり、前記基板の開口部をとおして前記第1の電極触媒層へ液体有機燃料を供給する燃料供給手段を具備するのが好ましい。

本発明は、1つまたは複数の電解質膜－電極接合体を含む複数のセルブロック、前記セルブロックを直列または並列に接続する接続手段、および前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列から並列または並列から直列に切り換える制御手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池を提供する。

前記の制御手段は、セルブロックの電圧を検知する電圧検知手段と協働して、セルブロックの電圧が所定値に満たないときセルブロックを直列に接続するように働かせるのが好ましい。

また、本発明は、1または複数の電解質膜－電極接合体を含む少なくとも2組のセルブロック、前記セルブロックを並列または直列に接続する接続手段、前記セルブロックの出力電圧を検知する電圧検知手段、および前記電圧検知手段により検知される電圧が所定値に満たないとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列に接続し、電圧が所定値を越えるとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを並列に接続する制御手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池を提供する。

本発明は、基板上に、第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層を順次形成して電解質膜－電極接合体を形成する工程、および前記電解質膜－電極接合体に対応する基板の裏面に、前記第1触媒電極層を露出させる開口部を形成する工程を含む高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法を提供する。

触媒作用を有する金属と触媒作用を有しない金属との合金により第1または第2触媒電極層を形成した後、前記開口部を形成する工程中に、前記第1または第2触媒電極層から触媒作用を有しない金属を除去することにより、多孔性の第1または第2触媒電極層を形成するのが好ましい。

本発明は、さらに、上記の高分子電解質型燃料電池を一定の運転時間経過後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路または液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させ、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された陽イオン不純物を置換させて燃料電池から排出させる工程を有する高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法に関する。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態1における燃料電池を示す縦断面図である。

図2は同燃料電池の平面図である。

図 3 は同燃料電池の作製プロセスを示す断面図である。

図 4 は本発明の実施の形態 2 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 5 は同燃料電池の基板の背面図である。

図 6 は本発明の実施の形態 3 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 7 は本発明の実施の形態 4 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 8 は本発明の実施の形態 5 における燃料電池を示す縦断面図である。

図 9 は本発明の実施の形態 9 における燃料電池のブロック図である。

図 10 は本発明の実施の形態 10 における燃料電池のセルブロックの接続関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、基板に複数の開口部が設けられており、前記各開口部を覆うように、基板上に第 1 触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、第 2 触媒電極層の順序で積層された電解質膜－電極接合体（MEA）が配置されている。そして、基板上に設けられている電解質膜－電極接合体は、直列または並列に接続される。

さらに、本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法は、一定の運転時間あるいは所定の出力低下が認められた時に、ガス流路あるいは液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させる工程を備えている。これにより、水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された不純物イオンを交換し燃料電池から排出させることも同時に可能となる。例えば、Na、Ca 等水に起因する陽イオンや Fe、Cr、Ni 等の金属イオンを除去するためには、HNO₃等の酸により水素イオン伝導性高分子電解質膜を再生すればよい。

以下に、本発明による燃料電池の構成例を図 1～図 10 を参照して説明する。ここに用いられた構造図は理解を容易にするためのものであ

て、各要素の相対的大きさや位置関係は必ずしも正確ではない。

実施の形態 1

図 1 は本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池を示す断面図であり、図 2 は同電池を第 2 触媒電極層側から見た平面図である。図 3 は同電池の作製プロセスを示す断面図である。

これらの図において、11 は基板を表す。基板 11 は、複数の開口部 16 を有しており、この開口部を覆うように MEA が設けられている。MEA は、第 1 触媒電極層 12、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜 13、および第 2 触媒電極層 14 の積層体からなる。この MEA は、導電体 15 により直列または並列に接続される。この基板の外側には、第 1 触媒電極層および第 2 触媒電極層に、それぞれ燃料および酸化剤ガスを供給するための流路を設けた構造体（図示しない）が配置される。

図 3 を参照してこの薄膜燃料電池の製造方法について説明する。

基板 11 として (100) 面でカットした Si 単結晶基板を用いる。基板 11 上の表裏両面に、マスク層 17 として厚さ $0.25\mu\text{m}$ の窒化シリコン膜を化学蒸着法で形成する（図 3 の (a)）。原料には、ジクロロシランとアンモニアを用いる。このマスク層 17 は、基板 11 にエッチングにより開口部 16 を設ける工程において保護膜として働く。開口部を形成する部分の基板裏面のマスク層は、反応性イオンエッチングにより除去してエッチングホール 18 を形成する。

続いて、基板の表面に第 1 触媒電極膜 12 をスパッタ法で形成する（図 3 の (b)）。本実施の形態 1 では、第 1 触媒電極膜をアノードとする。アノードは、厚さ $0.01\sim 0.05\mu\text{m}$ の Pt-Ru 合金である。成膜時には、Pt-Ru-Al の 3 元系の合金からなるターゲットを用いる。これは、基板に開口部 16 を形成した後に、Al をエッチン

グにより除去して、ガス拡散性に優れた多孔性の電極膜を形成するためである。第1触媒電極膜12を形成した後に、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜13を形成する。電解質薄膜13としては、パーフルオロスルホン酸系の高分子を用いる。具体的には、5%のパーフルオロスルホン酸溶液（デュポン社製のナフィオン）を300rpmで15秒間スピコートし、135℃で30分間熱処理を行う。この操作を繰り返すことにより、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜の膜厚を制御することが可能である。電解質薄膜13の膜厚は0.5～5μmとする。その後、カソードに対応する第2触媒電極膜14をスパッタ法により形成する（図3の(c)）。膜厚は0.01～0.05μmである。Pt薄膜であるが、形成時はPt-A1の合金薄膜として形成し、最終的にA1をエッチングにより除去してガス拡散性に優れた多孔性の薄膜とする。

上記のようにしてMEA部分を形成した後に、80℃に加熱した30～50体積%のKOH水溶液によりSi基板をエッチングして開口部16を形成する（図3の(d)）。（100）面でカットしたSi単結晶基板を用いることにより、（111）面が優先的にエッチングされる。次いで、電極膜12の下側の保護膜17を、スパッタエッチングにより除去する。その後、前記と同様のKOH水溶液により、電極触媒膜中のA1をエッチング除去し、ガス拡散性に優れた多孔性の電極膜を得ることができる。電極膜12の下側の保護膜17は、上記エッチングホール18を形成する際に、反応性イオンエッチングにより除去することもできる。この方法によれば、開口部16を形成する際に、電極触媒膜中のA1をエッチング除去することができる。

最後に、隣接するセルを直列に接続するために、第1触媒電極膜と第2触媒電極膜を接続する導電体15を形成する（図3の(e)）。例えば、Cr、Ni、Au等を導電体15としてスパッタ法あるいは蒸着法

により膜厚 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で形成する。本実施の形態では、図1の断面図に示すとおり、各単セルを直列接続している。しかし、並列接続も可能なことは明らかである。

本実施の形態では、単位セルを構成する電極面積を 0.01 cm^2 とする。開口部16から燃料ガスである水素ガスを供給するためにガス流路体を設ける。ガス流路体は、 (100) 面でカットしたSi単結晶基板を用いて作製する。カソードである第2触媒電極側は、空気を供給するために、特にガス流路体等は設けず開放状態とする。このような構成の本発明の薄膜燃料電池を 75°C に保ちながら、加湿した水素ガスを開口部16より供給すると、電流を外部に出力しない無負荷時には、単セル当たり 0.91 V の開路電圧を示し、単セル当たり $0.03 \sim 0.1 \text{ W/cm}^2$ の出力を得られる。室温でも動作可能であり、 75°C で作動させたときの $1/3 \sim 1/10$ 程度の出力が得られる。

本実施の形態では、第1触媒電極膜をアノードとした。しかし、第2触媒電極膜をアノードとした場合にも本発明が有効であることは明らかである。また、本発明の作製プロセスとして、MEA部を形成した後に開口部16を形成する順序で説明した。しかし、この順序が入れ替わっても本発明が有効であることは明らかである。さらに、上記の例では、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜をスピコートにより形成している。しかし、プラズマ重合法をはじめ他の製造方法により水素イオン伝導性高分子電解質薄膜を形成することも可能である。

実施の形態2

図4に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態1との相違点は、2枚の基板11が、MEAを形成していない面で接合されていることである。この構造により、実施の形態1の2

倍の単セルの集積化が容易に実現できる。

基板 11 には、燃料ガスを全セルに供給するためにガス流路 19 を備えている。図 5 に MEA と反対側から見た基板の平面図を示す。

(100) 面でカットした Si 単結晶基板に異方性エッチングプロセスを適用することにより、所定の幅を持つガス流路 19 を開口部 16 と同時に形成することが可能である。この例では、各単セルの開口部を連絡するガス流路を蛇行形状に配列している。しかし、このガス流路の配列は、平行流等他のガス流路形状でもよいことは明らかである。

実施の形態 3

図 6 に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態 1 との相違点は、第 2 触媒電極層がアノードであること、および基板 21 として他の材料を用いたことである。基板 21 としては、ガラス、ステンレス鋼、ポリイミドフィルムなどが用いられる。

ガラス基板のエッチングは、室温の 30 重量%の HF 水溶液を用いる。ステンレス鋼基板は、60℃に加熱した塩化鉄水溶液を用いる。また、ポリイミドフィルムは KOH 等のアルカリ溶液によりエッチングを行い開口部を形成する。なお、これらの基板のエッチングでは、Si 単結晶と異なり等方性エッチングとなる。

ガラス基板をはじめ、様々な基板材料が使用できるため、燃料電池の低コスト化の点で有効である。また、基板 21 にポリイミドフィルム等の可撓性材料を使用すれば、曲線状や円筒形の燃料電池を容易に実現できる。従って、小型機器への応用の観点から有効である。

実施の形態 4

図 7 に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。

実施の形態 1 との相違点は、アノードの水素ガス供給側の面上に水素選択透過膜が形成されていることである。

水素選択透過膜 31 は、基板 11 上に直接成膜されている。この水素選択透過膜 31 の上に第 1 触媒電極膜が形成される。水素選択透過膜 31 としては、厚さ 0.005~0.08 μm の Pd 薄膜をスパッタ法あるいは蒸着法により形成する。その結果、ガソリン、天然ガス、メタノール等を改質して製造した水素を燃料にした場合には、アノードへの CO 等の不純物吸着が防止できる。従って、高分子電解質型薄膜燃料電池の耐久性の観点から有効である。実施の形態 1 と比較すると、出力電圧の経時変化が 30% 程度向上する。

実施の形態 5

図 8 に本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池の縦断面図を示す。実施の形態 1 との相違点は、MEA を構成する電解質薄膜が、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜と保水剤膜の積層体からなることである。

実施の形態 1 と同様にして、第 1 触媒電極層 12 上に高分子電解質薄膜 13a をスピコートにより形成した後に、保水剤膜 32a を形成する。この工程を繰り返して、3 層の高分子電解質薄膜 13a、13b、13c と 2 層の保水剤膜 32a、32b からなる積層体とした。保水剤膜としては、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物を用いる。その作製には、スパッタ法を用いる。膜厚は、0.01~0.08 μm である。保水剤層 32a、32b は、燃料電池の反応により生成するカソード側の H_2O を電解質膜内に吸着保水する作用がある。パーフルオロスルホン酸に代表される高分子電解質の水素イオン伝導性は、高分子膜の含水率に大きく影響される。従って、保水剤膜を導入することにより水素イオン伝導性が向上し、薄膜燃料電池の発電効率が改

善される。実施の形態 1 と比較して、出力が 10 ～ 30 % 程度向上する。

実施の形態 6

本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池は、MEA を構成する電解質薄膜が、水素イオン伝導性高分子電解質薄膜とクロスオーバー防止膜の積層体からなる。すなわち、図 8 における保水剤膜 32a、32b の代わりにクロスオーバー防止膜を用いている。

実施の形態 1 と同様にして、第 1 電極触媒層 12 上に高分子電解質薄膜をスピンコートにより形成した後に、クロスオーバー防止膜を形成する。この工程を繰り返して、3 層の高分子電解質薄膜と 2 層のクロスオーバー防止膜からなる積層体とする。クロスオーバー防止膜としては、電極触媒である厚さ 5 ～ 10 nm の Pt 薄膜を用いる。その作製には、スパッタ法あるいは蒸着法を用いる。

本発明の薄膜燃料電池では、高分子電解質薄膜の膜厚が小さいために、反応ガスが拡散して対極上で反応する可能性があり、特性の低下が懸念される。そこで、触媒材料であるクロスオーバー防止膜を高分子電解質薄膜と積層することにより、クロスオーバーした燃料ガスと酸化剤ガスをクロスオーバー防止膜上で反応させることにより、対極上での反応を防止して出力の低下を防止する。この結果、クロスオーバー防止膜を導入することにより反応ガスの対極上での反応を抑制し、薄膜燃料電池の発電効率が改善される。実施の形態 1 と比較して、出力が 5 ～ 30 % 程度向上する。

さらに本実施の形態において、実施の形態 5 で説明した保水剤膜をクロスオーバー防止膜と積層させることにより、保水作用が向上して、さらに 10 ～ 25 % 程度の出力の改善が図れる。

実施の形態 7

本実施の形態の高分子電解質型薄膜燃料電池は、水素選択透過膜が高分子電解質薄膜と積層体を構成している点の実施の形態 1 と異なる。実施の形態 1 と同様にして、第 1 電極触媒層 12 上に高分子電解質薄膜をスピンコートにより形成した後に、水素選択透過膜である厚さ $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の Pd 薄膜をスパッタ法あるいは蒸着法により形成する。この工程を繰り返して、3 層の高分子電解質薄膜と 2 層の水素選択透過膜からなる積層体とする。

本実施の形態では、実施の形態 1 ～ 6 とは異なり、燃料としてメタノールをはじめとする液体有機燃料を使用する。そのため、液体有機燃料が対極へクロスオーバーすることが課題である。従って、MEA を構成する電解質膜中に水素選択透過膜を形成することによって、アノード側からカソード側への液体有機燃料のクロスオーバーを防止できる点で有効である。

本実施の形態では、単位セルを構成する電極面積を 0.01 cm^2 とし、液体有機燃料としてメタノール水溶液（濃度：40 重量％）を、基板に形成した開口部より供給する。カソードである第 2 触媒電極側は、空気を供給するために、特にガス流路体等は設けず開放状態とした。この薄膜燃料電池を 75°C で作動させた場合、単セル当たり $0.01 \sim 0.05 \text{ W/cm}^2$ の出力を得られる。また、室温でも動作が可能であり、 75°C で作動させた場合の $1/3 \sim 1/10$ 程度の出力を得られる。

実施の形態 8

上記のような高分子電解質型薄膜燃料電池を一定時間運転した後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路あるいは液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させる工程を付加して運転する。これにより、水素

イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された不純物イオンを交換し、燃料電池から排出させることも同時に可能となる。例えば、Na、Ca等の水に起因する陽イオンやFe、Cr、Ni等の金属イオンを除去するためには、HNO₃等の酸により処理して水素イオン伝導性高分子電解質膜を再生すればよい。

実施の形態 9

図9は以上に説明した1または複数の電解質膜－電極接合体を含む複数のセルブロックを直列または並列に接続を切り替えることのできる切替手段を具備する燃料電池を示す。

基板41には、1または複数の電解質膜－電極接合体を含むセルブロック40が2組設けてある。各セルブロックは、通常直列または並列に接続された複数の電解質膜－電極接合体からなるが、1の電解質膜－電極接合体から構成しても良い。2組のセルブロックおよびそれらの接続を切り換える切替手段43が電源部を構成する。この電源部には、電圧検知手段48および制御手段49が接続されている。制御手段49は、電圧検知手段48で検知した電圧が所定値に満たないときは、セルブロック40を直列に接続し、検知した電圧が所定値以上のときはセルブロックを並列に接続するように、切替手段を43を制御する。

機器を駆動するに際しては、電池の出力は、機器に安定した電圧および出力を供給するために、直流－直流変換器を介して機器に輸入される場合がある。特に、携帯電源で動作することのできる電子機器の多くはそうである。そのため、機器への入力電圧に多少の変動は許容できるようになっている。しかし、電池の出力電圧が直流－直流変換器の入力電圧範囲外となった場合、直流－直流変換器の変換効率が大幅に低下するか、さらには、機器を駆動させることが不可能になってしまう。そこで、

燃料電池の出力電圧が機器の動作電圧、あるいは直流－直流変換器の入力電圧範囲外となった場合、電源部のセルを並列接続から直列接続に、あるいは直列接続から並列接続に切り換えることによって、電源部の出力電圧を一時的に上昇あるいは降下させ、機器を駆動することが可能となる。本発明により、例えば起動直後のような低出力時であっても、機器を駆動させることのできる燃料電池を提供することができる。

燃料電池の通常運転時においては、図中の複数のセルブロック 40 は並列に接続されている。この場合、起動時等の低出力時には、電圧検知手段 48 によって検知された電圧があらかじめ設定した値 V_1 より小さいと、制御手段 49 により切替手段 43 が駆動され、セルブロック 40 は並列接続から直列接続に切り替えられる。それにより、電源部の出力電圧が上昇し、燃料電池は低出力時であっても、機器を駆動することが可能となる。したがって、制御手段 49 において、電圧検知手段 48 により検知された電圧と比較する基準となる電圧値は、駆動すべき機器の入力電圧あるいは駆動すべき機器付属の直流－直流変換器の入力下限値付近であることが望ましい。

燃料電池が機器を駆動するにつれて、セル温度が上昇するなどにより、出力特性が向上し、電源部の電圧が、並列接続されたセルブロックで機器を駆動するのに十分に上昇した場合は、制御手段 49 において、あらかじめ設定した値 V_2 に対して大きいと判定される。従って、制御手段により切替手段 43 が駆動され、セルブロックは並列に接続され、通常運転に戻る。制御手段 49 において判定基準となるもう一つの電圧値は、並列接続でも機器駆動が可能な電圧、すなわち切り替えることのできる接続数 $\times V_1$ となる。

本実施の形態においては、通常運転時に比べて燃料電池の出力が低下した場合に、燃料電池の出力電圧を向上させる例を説明したが、逆もま

た可能である。すなわち、通常運転時に比べて、機器の運転モードにより機器の消費電力が大きく低下した場合、特に燃料電池が開回路に近い状態になった場合、燃料電池の出力電圧が、直流－直流変換器の入力電圧の上限値を超えてしまう場合である。この場合は、燃料電池を直列から並列に接続し、燃料電池の出力電圧を降下させることにより、回避することが可能である。

実施の形態 10

より具体例な実施の形態を図 10 に示す。

基板 51 には、実施の形態 1 と同様にして、電解質膜－電極接合体 (MEA) 50 が複数形成されている。この例では、複数の MEA を含むセルブロック X と Y が形成されている。各セルブロックは、4 個の MEA 50 が直列に接続され、それらが 4 組並列に接続されている。MEA 50 のアノードとなる第 1 触媒電極層 52 は隣接する MEA のカソードとなる第 2 触媒電極層 54 に導電体 55 により直列に接続されている。こうして直列に接続された 4 組のセル列は導電体 56 a と 57 a または 56 b と 57 b により並列に接続されている。

セルブロック X および Y の正負の端子は、切替スイッチ SW1、SW2 および SW3 を含む接続回路によって、出力端子 56 および 57 に接続されている。端子 56 と 57 との間には、電圧検知手段 58 および制御手段 59 が接続されている。制御手段 59 は、電圧検知手段 58 が検知する電圧が所定値に満たないときは切替スイッチ SW1、SW2 および SW3 を接点 s 側に接続し、所定値以上の電圧となったときには接点 p 側に接続する。これによって、セルブロック A と B は、直列または並列に接続される。

実施例 1

実施の形態 1 で示した燃料電池 2 台を 75℃ に保持し、アノードには 50℃ の露点となるように加温・加湿した水素を、またカソードには室温の大気をそれぞれ供給し、燃料の利用率 30%、空気の利用率 10%、電流密度 0.1 A/cm² で連続運転を行った。一方の燃料電池（セル A）は、2000 時間連続して運転を実施した。もう一方の燃料電池（セル B）は、運転時間が 1000 時間に到達した段階で、燃料電池の燃料ガスの流路に 0.1 M の硝酸水溶液を 1 時間、ポンプで循環させた後、水洗した。これらの燃料電池の出力変化を表 1 に示す。1000 時間運転後の酸溶液処理により、初期出力に対する出力低下幅は 70% に減少した。これは、酸による処理により高分子電解質膜から不純物イオンが除去されたためと考えられる。

表 1

	0 時間	1000 時間	2000 時間
セル A	50 mW/cm ²	40 mW/cm ²	30 mW/cm ²
セル B	50 mW/cm ²	40 mW/cm ²	36 mW/cm ²

2000 時間運転後、Fe、Ca、Na イオンによる高分子電解質膜中のイオン交換サイトの置換率を分析した。結果を表 2 に示す。酸処理を途中で実施したセル B は、置換率が確実に減少した。

表 2

	セル A	セル B
Fe ³⁺	0.8%	0.1%
Ca ²⁺	0.15%	0.03%
Na ⁺	0.11%	0.02%

この運転方法により、燃料電池を分解することなく、燃料電池内の不純物イオンの除去が可能である。この結果、メンテナンスの簡便化が図れる点で有効である。

実施例 2

実施の形態 1 で述べた電極面積 0.01 cm^2 の単位セルを 4 セル直列に接続し、それら 4 組を並列に接続してセルブロック X および Y を作製した。

まず、セルブロック X と Y を単に並列接続した電源部について、動作させた。この電源部により動作させる機器として、電圧 1.2 V 、消費電力 6 mW の機器を、また直流-直流変換器には、入力 $3 \text{ V} \sim 7 \text{ V}$ 、出力 1.2 V のものを用いた。これら電源部に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤ガスとして空気をそれぞれ供給し、セル温度 75°C で 0.91 V の開回路電圧が得られた。この電源部を機器および直流-直流変換器に接続すると、機器は駆動した。このときの燃料電池の出力は、 6.4 mW ($3.2 \text{ V} - 2.0 \text{ mA}$) であった。

一方、前述の燃料電池を発電終了後一週間放置した。その後に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤として空気をそれぞれ供給し、室温において同様に機器の運転を試みたところ、機器は駆動しなかった。このとき電源部の出力は、 6.4 mW ($1.6 \text{ V} - 4.0 \text{ mA}$) であった。燃料電池の出力電圧が、直流-直流変換器の入力電圧範囲以下になっていたために、機器が駆動しなかったものと思われる。しかし、時間の経過と共に徐々に出力が上昇し、およそ 5 分後に、機器の運転が可能となった。このときの出力は、 6.3 mW ($3.0 \text{ V} - 2.1 \text{ mA}$) であった。これは、加湿した水素ガスを供給し続けたために、徐々に高分子電解質が含水状態になり、電解質の抵抗が下がったか、またはセル温度が

上昇したかのいずれかであると考えられる。

次に、図10のように構成した燃料電池について試験をした。なお、スイッチSW1、SW2およびSW3を接点pからs側へ切り換える電圧V1は3V、接点sからp側へ切り換える電圧V2は6Vと設定した。

この燃料電池を発電終了後一週間放置した後に、燃料として加湿した水素ガスを、酸化剤として空気をそれぞれ供給し、室温において同様に機器の運転を試みたところ、機器の駆動は即座に可能であった。このとき電源部では、セルブロックは直列接続になっており、その出力は、 6.4 mW ($3.2\text{ V} - 2.0\text{ mA}$)であった。機器駆動開始4分後に、セルブロックの接続は直列から並列に切り替わり、通常運転になった。すなわち、全く切替の行わない通常運転時においては、燃料電池起動直後には機器を駆動することはできず、機器駆動まで5分の時間を要した。これに対して、燃料電池の直列-並列の切替手段を具備することにより、燃料電池起動直後であっても即座に機器を駆動することが可能となった。

本実施例においては、2つのセルブロックの直列-並列の切替を行うようにしたが、切替を行うセルブロックは2つに限定するものではなく、それ以上の複数のセルブロックにおいて切替が行うことが可能である。また、本実施例においては、セルブロックを同一基板上に作製したが、異なる基板上において作製しても同様の結果を得ることができる。

産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、半導体プロセスを応用することにより、非常に微少な燃料電池を可能にするとともに、セルの集積化が可能である。しかも、非常に膜厚が小さい水素イオン伝導性高分子電解質膜を使用するために、本発明の高分子電解質型薄膜燃料電池は、水素イオン伝導性に優れている。従って、特性の向上を図れる点でも有効である。さ

らに、本発明によれば、セル温度、外気温度、湿度等の運転環境により大きな影響を受けることなく、安定して機器を駆動することができる。特に、起動開始時においては大きな起動時間の短縮が可能となる。硝酸等の酸で処理することによって、水素イオン伝導性高分子電解質膜中に含まれる不純物を取り除くことが可能である。その結果、長時間安定した燃料電池の運転が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 複数の開口部を有する基板、前記各開口部を覆うように基板上に順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体、並びに燃料または酸化剤ガスを前記開口部を経由して第1触媒電極層へ供給するとともに酸化剤ガスまたは燃料を第2触媒電極層へ供給する燃料および酸化剤供給手段を具備する高分子電解質型薄膜燃料電池。
2. 前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている請求の範囲第1項記載の高分子電解質型燃料電池。
3. 複数の開口部を有し、前記各開口部を覆うように順次形成された第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層からなる電解質膜－電極接合体を具備し、前記電解質膜－電極接合体が直列または並列に接続されている第2の基板を具備し、この第2の基板が上記基板にそれらの裏面を向き合わせて接合され、両基板の開口部に連なる酸化剤ガスまたは燃料の流路が形成された請求の範囲第2項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。
4. 前記第1触媒電極層および第2触媒電極層が多孔性である請求の範囲第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。
5. 燃料が供給される触媒電極膜面上に、水素選択透過膜が積層されている請求の範囲第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。
6. 前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と保水剤膜の積層体からなる請求の範囲第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。
7. 前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜とクロスオーバー防止膜の積層体からなる請求の範囲

第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

8. 前記電解質膜－電極接合体を構成する電解質膜が、水素イオン伝導性高分子電解質膜と水素選択透過膜の積層体からなり、前記基板の開口部をとおして前記第1の電極触媒層へ液体有機燃料を供給する燃料供給手段を具備する請求の範囲第5項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

9. 1つまたは複数の電解質膜－電極接合体を含む複数のセルブロック、前記セルブロックを直列または並列に接続する接続手段、および前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列から並列または並列から直列に切り換える制御手段を具備する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

10. 1または複数の電解質膜－電極接合体を含む少なくとも2組のセルブロック、前記セルブロックを並列または直列に接続する接続手段、前記セルブロックの出力電圧を検知する電圧検知手段、および前記電圧検知手段により検知される電圧が所定値に満たないとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを直列に接続し、電圧が所定値を越えるとき前記接続手段を制御して前記セルブロックを並列に接続する制御手段を具備する請求の範囲第1項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池。

11. 基板上に、第1触媒電極層、水素イオン伝導性高分子電解質膜、および第2触媒電極層を順次形成して電解質膜－電極接合体を形成する工程、および前記電解質膜－電極接合体に対応する基板の裏面に、前記第1触媒電極層を露出させる開口部を形成する工程を含む高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法。

12. 触媒作用を有する金属と触媒作用を有しない金属との合金により第1または第2触媒電極層を形成した後、前記開口部を形成する工程中に、前記第1または第2触媒電極層から触媒作用を有しない金属を除去することにより、多孔性の第1または第2触媒電極層を形成する請求の

範囲第 1 1 項記載の高分子電解質型薄膜燃料電池の製造方法。

1 3. 請求の範囲第 1 項記載の高分子電解質型燃料電池を一定の運転時間経過後または所定の出力低下が認められた時に、ガス流路または液体有機燃料供給路に酸溶液を充填させ、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に捕捉された陽イオン不純物を置換させて燃料電池から排出させる工程を有する高分子電解質型薄膜燃料電池の運転方法。

FIG. 1

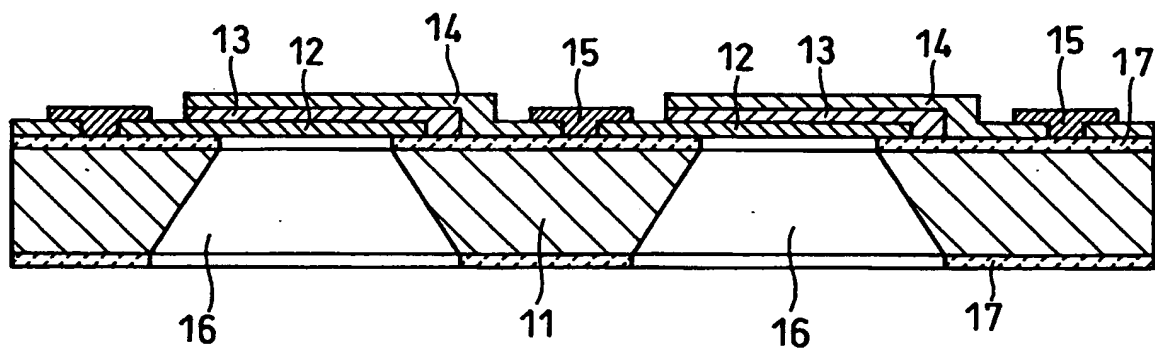


FIG. 2

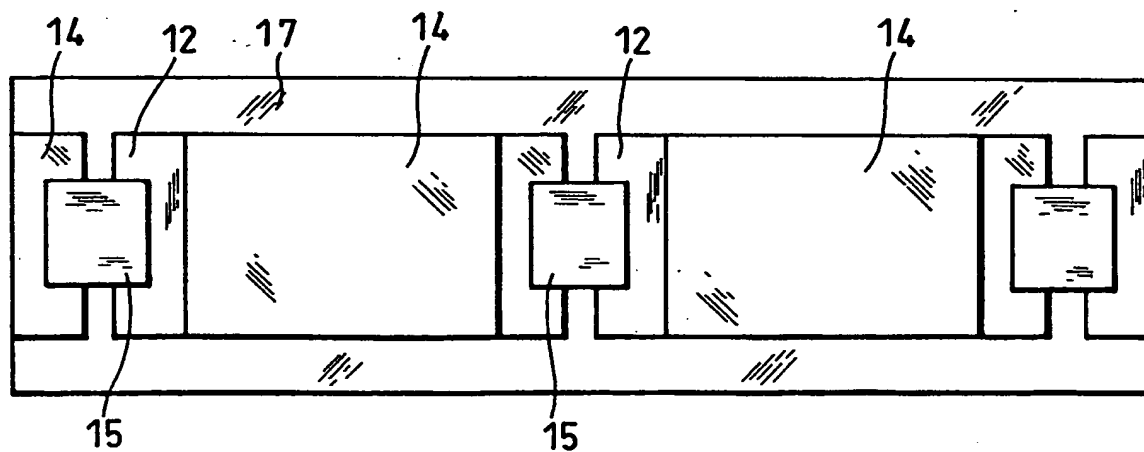


FIG. 3

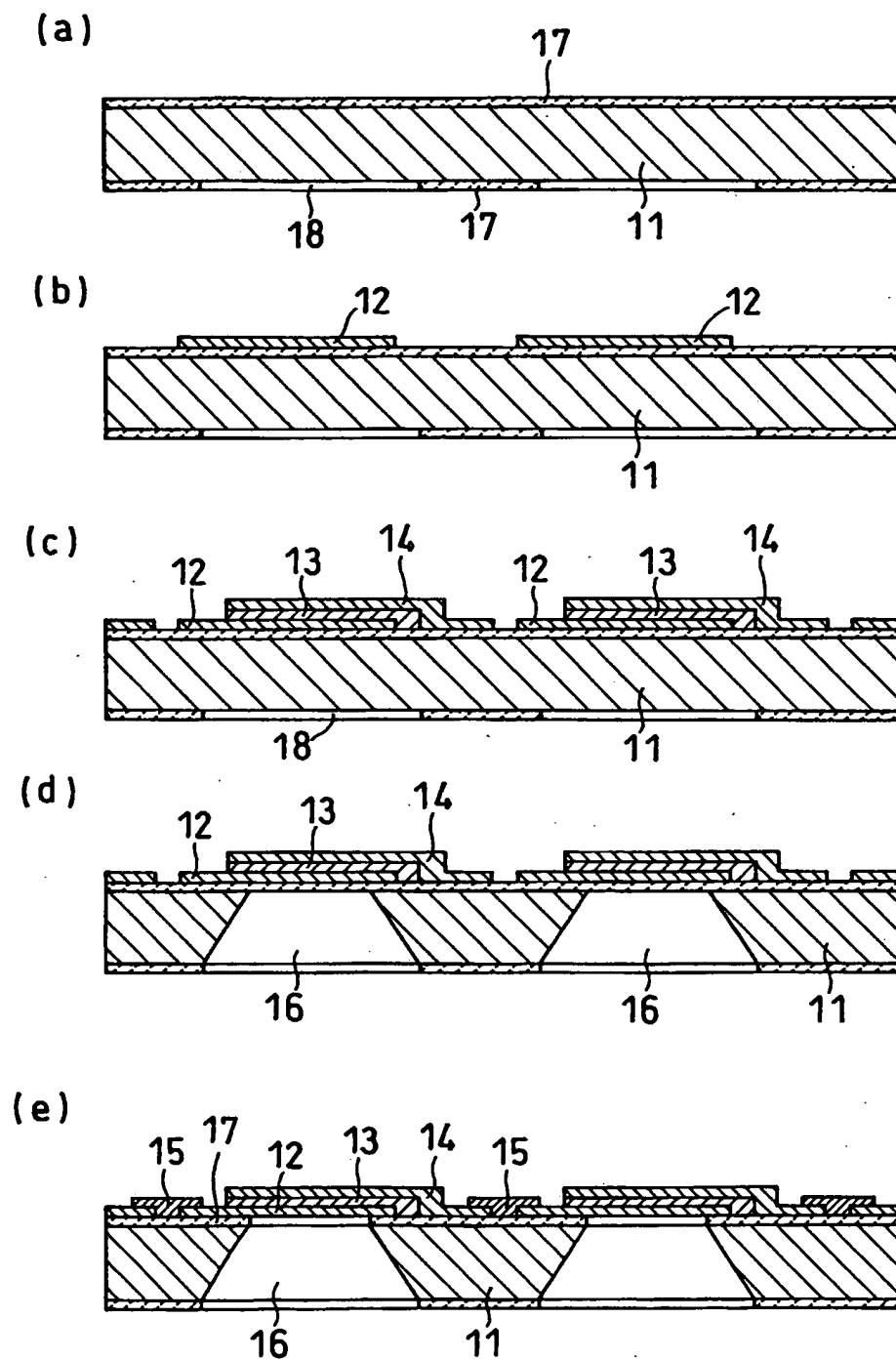


FIG. 4

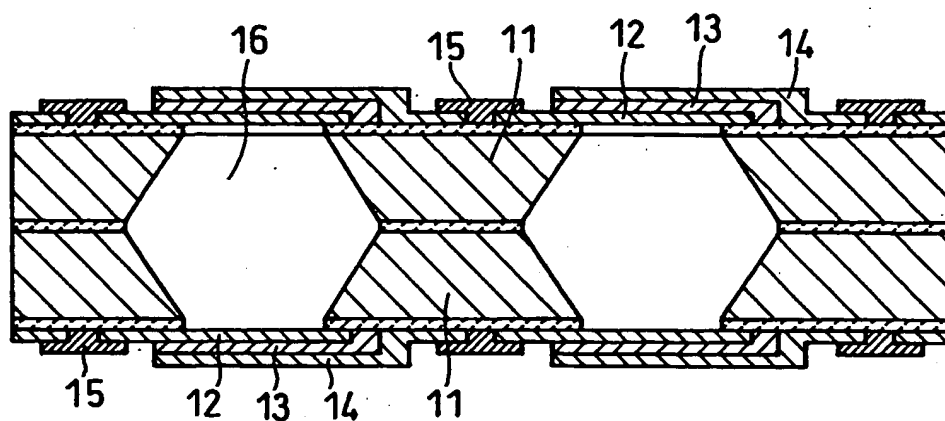


FIG. 5

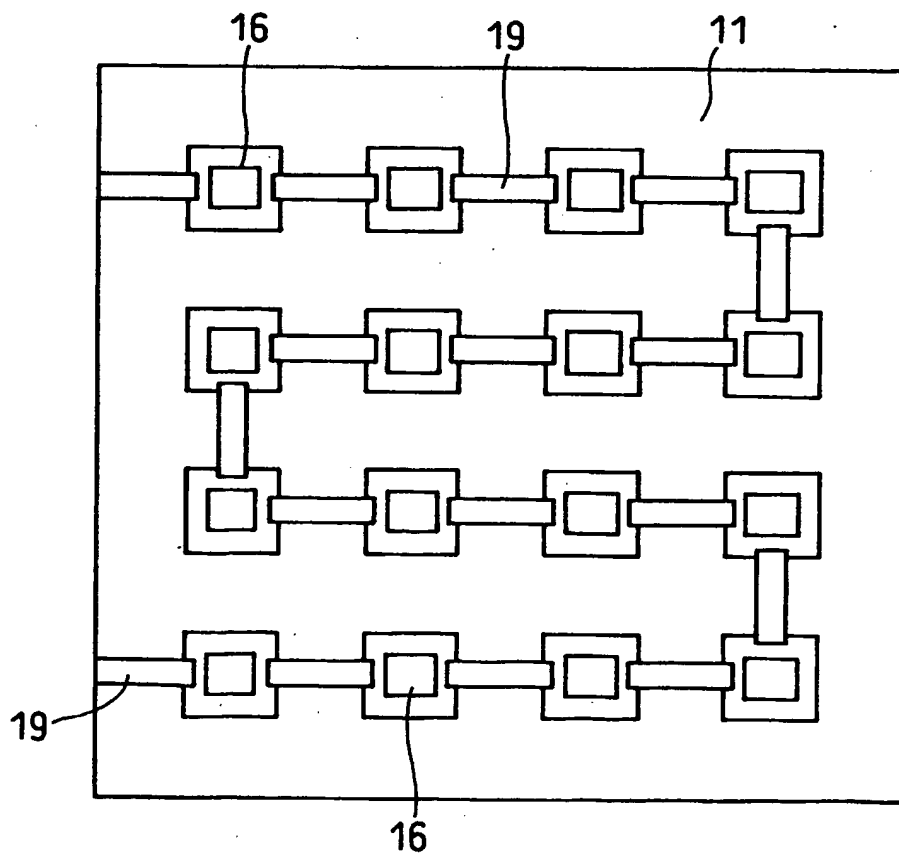


FIG. 6

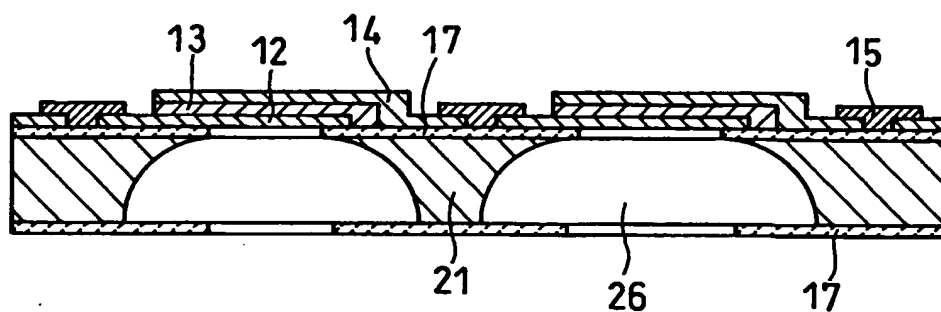


FIG. 7

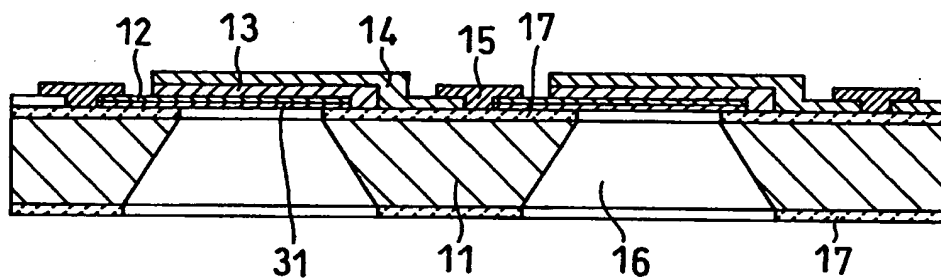
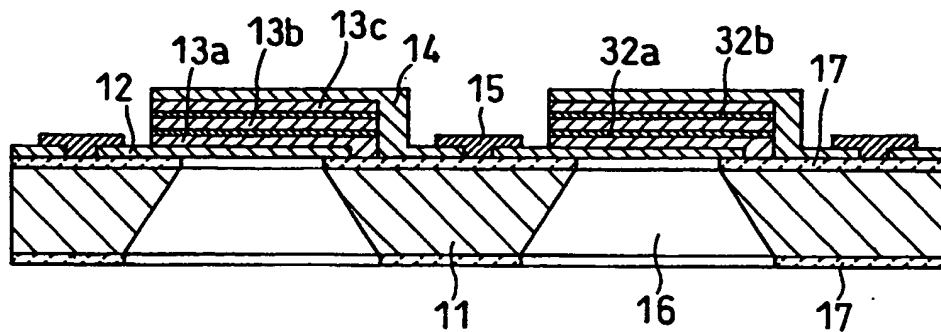
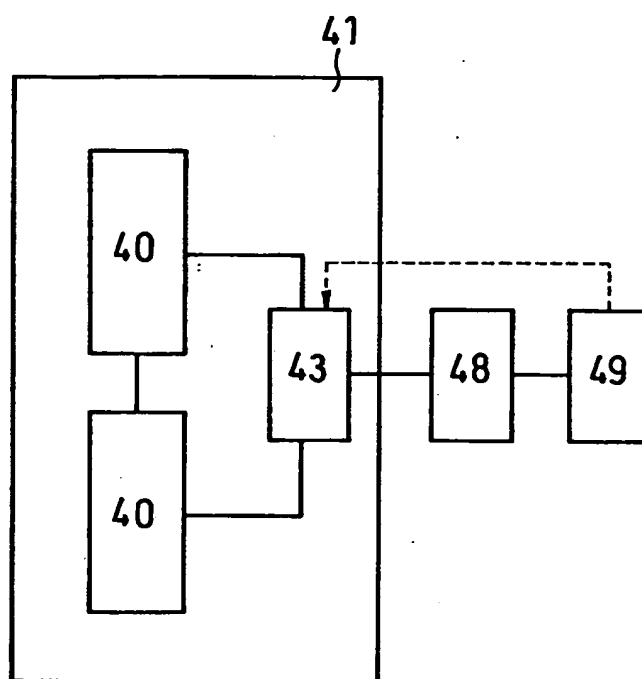


FIG. 8



5/6

FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/24, 8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/24, 8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-64216 A (Tonen Corp.), 08 March, 1996 (08.03.96), (Family: none)	1-13
A	JP 2000-268836 A (Sony Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), (Family: none)	1-13
P, X P, A	JP 2001-236970 A (Masanori OKUYAMA), 31 August, 2001 (31.08.01), Full text (Family: none)	1-2, 4, 11 3, 5-10, 12-13
P, A	JP 2001-351649 A (Sony Corp.), 21 December, 2001 (21.12.01), (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 18 June, 2002 (18.06.02)

 Date of mailing of the international search report
 09 July, 2002 (09.07.02)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2002-15763 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 8/24, 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 8/24, 8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-64216 A (東燃株式会社) 1996. 03. 08 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-268836 A (ソニー株式会社) 2000. 09. 29 (ファミリーなし)	1-13
P, X P, A	JP 2001-236970 A (奥山 雅則) 2001. 08. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-2, 4, 11 3, 5-10, 12-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

4X 9062

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2001-351649 A (ソニー株式会社) 2001. 12. 21 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2002-15763 A (株式会社東芝) 2002. 01. 18 (ファミリーなし)	1-13